

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation⁶ : A61K 7/06, 7/48, 7/50</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/20845</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 22. Mai 1998 (22.05.98)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/06085</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 4. November 1997 (04.11.97)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 196 46 867.1 13. November 1996 (13.11.96) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ANSMANN, Achim [DE/DE]; Kirchberg 25, D-40699 Erkrath (DE). FABRY, Bernd [DE/DE]; Danziger Strasse 31, D-41352 Korschen- broich (DE).</p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: AU, CN, JP, KR, NZ, US, VN, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchebericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>
<p>(54) Title: COSMETIC PREPARATIONS</p> <p>(54) Bezeichnung: KOSMETISCHE ZUBEREITUNGEN</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention relates to cosmetic preparations containing (a) dialkyl ether of formula (I) R^1-O-R^2 wherein R^1 and R^2 are individually linear or branched alkyl- and/or alkenyl radicals with 12-22 carbon atoms (b) silicon compounds and (c) emulsifiers selected from the group formed by alkyl- and/or alkenyl oligoglycosides, fatty acid N-alkyl polyhydroxyalkylamides, alkyl ether sulfates and/or betaines. The substances are characterized by their shiny pearly lustre, excellent reviving properties, high storage stability and specific skin cosmetic compatibility. As a result, they are especially suited for use in the production of pearly lustre silicon shampoos.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Es werden kosmetische Zubereitungen vorgeschlagen, enthaltend (a) Dialkylether der Formel (I), R^1-O-R^2, in der R^1 und R^2 unabhängig voneinander für lineare oder verzweigte Alkyl- und/oder Alkenylreste mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen stehen, (b) Siliconverbindungen und (c) Emulgatoren ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet wird von Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosiden, Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamiden, Alkylethersulfaten und/oder Betainen. Die Mittel zeichnen sich durch einen brillanten Perlglanz, ausgezeichnete avivierende Eigenschaften, hohe Lagerstabilität und besondere hautkosmetische Verträglichkeit aus. Sie eignen sich daher insbesondere zur Herstellung von perlgänzenden Siliconshampoos.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Kosmetische Zubereitungen

Gebiet der Erfindung

Gegenstand der Erfindung sind kosmetische Zubereitungen, enthaltend (a) ausgewählte Perlglanzwachse, (b) Siliconverbindungen und (c) ausgewählte Emulgatoren sowie die Verwendung der Mischungen zur Herstellung von perglänzenden Siliconshampoos.

Stand der Technik

Noch vor 15 Jahren setzten sich Haarshampoos in der Regel nur aus Wasser und Tensiden zusammen, was vom Gesichtspunkt der Reinigung und Entfettung des Haares zweifellos vollkommen ausreichend war. Mit der Aufklärung des Verbrauchers über Risiken im Umgang mit kosmetischen Inhaltsstoffen und dem Wunsch nach Produkten, die nicht nur reinigen, sondern auch pflegen, sind die Anforderungen an moderne kosmetische Zubereitungen im allgemeinen und Haarshampoos im besonderen ständig gestiegen. Der Verbraucher erwartet völlig zu Recht, daß die Produkte ein Maximum an hautkosmetischer Verträglichkeit aufweisen, d.h. daß auch bei häufigem Gebrauch durch besonders empfindliche Personen Irritationen der Haut und der Schleimhaut zuverlässig unterbleiben. Im Bereich der Pflege wird erwartet, daß die Zubereitungen auch die Kämmbarkeit der Haare verbessern, also avivierend, konditionierend und antistatisch wirken. Schließlich ist erwiesen, daß die Ästhetik der Zubereitungen, also beispielsweise ein brillanter Perlglanz, das Kaufinteresse des Verbrauchers positiv beeinflussen.

Moderne Haarshampoos des Stands der Technik enthalten aus den genannten Gründen häufig milde Tenside, Perlglanzwachse wie beispielsweise Ethylenglycolbisstearat und Siliconverbindungen mit avivierenden Eigenschaften. Die Formulierungsmöglichkeiten dieser Produkte sind jedoch begrenzt, da Silicone die Neigung zeigen, in wäßrigen Lösungen auszutrüben und eine organische Phase zu bilden, was dazu führt, daß das optische Erscheinungsbild des Produktes leidet und der Perlglanz an Brillanz verliert. Eine Übersicht zu modernen perglänzenden Formulierungen findet sich von A. Ansmann et al. in Parf.Kosm. 75, 578 (1994).

Perlganzkonzentrate, die acylierte Ethylenglycole als Perlganzwachse zusammen mit Alkylglucosiden enthalten, sind beispielsweise aus den beiden Europäischen Patentschriften EP-B1 0376083 und EP-B1 0570398 (Henkel) bekannt. Zusammensetzungen, die Alkyloligoglykoside, bei Raumtemperatur flüssige Silicone und Perlganzwachse vom Typ der acylierten Ethylenglycole enthalten, beschreiben die beiden Europäischen Patentschriften EP-B1 0377354 und EP-B1 0398177 (Kao).

Demzufolge hat die komplexe Aufgabe der Erfindung darin bestanden, neue kosmetische Zubereitungen, insbesondere perglänzende Siliconshampoos, zur Verfügung zu stellen, die sich gleichzeitig durch einen brillanten Perlganz, hohe Lagerstabilität, ausgezeichnete konditionierende und avivierende Eigenschaften und besondere hautkosmetische Verträglichkeit auszeichnen.

Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung sind kosmetische Zubereitungen, enthaltend

- (a) Dialkylether der Formel (I),



(I)

in der R^1 und R^2 unabhängig voneinander für lineare oder verzweigte Alkyl- und/oder Alkenylreste mit 12 bis 22, vorzugsweise 16 bis 18 Kohlenstoffatomen stehen,

- (b) Siliconverbindungen und
(c) Emulgatoren ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet wird von Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosiden, Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamiden, Alkylethersulfaten und/oder Betainen.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß durch geeignete Auswahl von Perlganzwachsen und Emulgatoren Mischungen erhalten werden, die in der Lage sind, Siliconverbindungen in wäßrigen Zubereitungen, insbesondere Haarshampoos, zu stabilisieren, so daß die Produkte die erforderliche Lagerstabilität aufweisen. Gleichzeitig stellt man beim Zusammenwirken der Distearylether und der Siliconverbindungen eine synergistische Verbesserung sowohl des Perlglanzes als auch der avivierenden und konditionierenden Eigenschaften fest. Die Erfindung schließt die Erkenntnis ein, daß die Mischungen zudem eine besonders vorteilhafte hautkosmetische Verträglichkeit aufweisen.

Dialkylether

Dialkylether, die als perglänzende Komponente (a) in Betracht kommen, werden üblicherweise durch Kondensation entsprechender Fettalkohole hergestellt [Bull.Soc.Chim.France 333 (1949)]. Typische Beispiele sind Dilaurylether, Dimyristylether, Dicetylether, Diisostearylether, Dioleylether, Dibehenylether und Dierucylether, vorzugsweise wird Distearylether eingesetzt. Die Perglanzwachse können eine durchschnittliche Teilchengröße im Bereich von 0,1 bis 20, vorzugsweise 5 bis 15 und insbesondere 12 bis 14 μm aufweisen.

Siliconverbindungen

Geeignete Siliconverbindungen, die als Komponente (b) in Betracht kommen, sind beispielsweise Dimethylpolysiloxane, Methylphenylpolysiloxane, cyclische Silicone sowie amino-, fettsäure-, alkohol-, polyether-, epoxy-, fluor- und/oder alkylmodifizierte Siliconen, die bei Raumtemperatur sowohl flüssig als auch harzförmig vorliegen können.

Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside

Alkyl- und Alkenyloligoglykoside, die als Emulgatorkomponente (c) in Betracht kommen, stellen bekannte nichtionische Tenside dar, die der Formel (II) folgen,



(II)

in der R^3 für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht. Sie können nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie, beispielsweise durch sauer katalysierte Acetalisierung von Glucose mit Fettalkoholen erhalten werden.

Die Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside können sich von Aldosen bzw. Ketosen mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise der Glucose ableiten. Die bevorzugten Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside sind somit Alkyl- und/oder Alkenyloligoglucoside. Die Indexzahl p in der allgemeinen Formel (II) gibt den Oligomerisierungsgrad (DP), d. h. die Verteilung von Mono- und Oligoglykosiden an und steht für eine Zahl zwischen 1 und 10. Während p in einer gegebenen Verbindung stets ganzzahlig sein muß und hier vor allem die Werte $p = 1$ bis 6 annehmen kann, ist der Wert p für ein bestimmtes Alkyloligoglykosid eine analytisch ermittelte rechnerische Größe, die meistens eine gebrochene Zahl darstellt. Vorzugsweise werden Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside mit einem mittleren Oligomerisie-

ungsgrad p von 1,1 bis 3,0 eingesetzt. Aus anwendungstechnischer Sicht sind solche Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside bevorzugt, deren Oligomerisierungsgrad kleiner als 1,7 ist und insbesondere zwischen 1,2 und 1,4 liegt.

Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R^3 kann sich von primären Alkoholen mit 4 bis 11, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Butanol, Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol und Undecylalkohol sowie deren technische Mischungen, wie sie beispielsweise bei der Hydrierung von technischen Fettsäuremethylestern oder im Verlauf der Hydrierung von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese erhalten werden. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside der Kettenlänge C_8 - C_{10} ($DP = 1$ bis 3), die als Vorlauf bei der destillativen Auftrennung von technischem C_8 - C_{18} -Kokosfettalkohol anfallen und mit einem Anteil von weniger als 6 Gew.-% C_{12} -Alkohol verunreinigt sein können sowie Alkyloligoglucoside auf Basis technischer $C_{9/11}$ -Oxoalkohole ($DP = 1$ bis 3). Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R^3 kann sich ferner auch von primären Alkoholen mit 12 bis 22, vorzugsweise 12 bis 14 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol, Brassidylalkohol sowie deren technische Gemische, die wie oben beschrieben erhalten werden können. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside auf Basis von gehärtetem $C_{12/14}$ -Kokosalkohol mit einem DP von 1 bis 3.

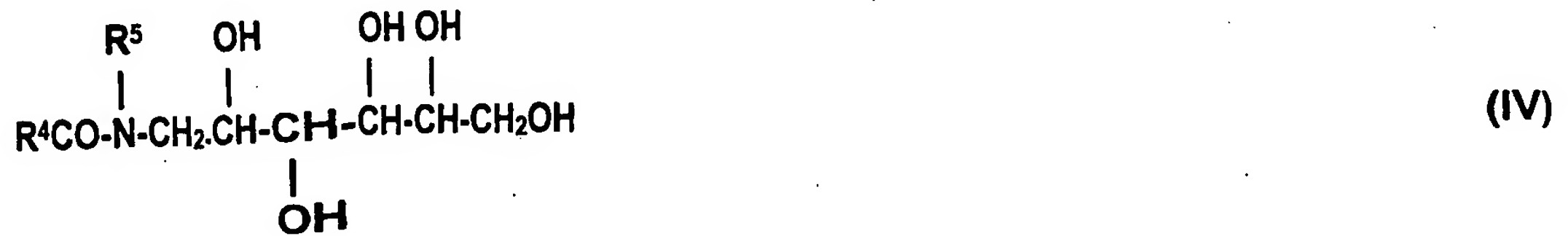
Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide

Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide, die ebenfalls als Emulgatorkomponente (c) in Betracht kommen, stellen nichtionische Tenside dar, die der Formel (III) folgen,



in der R^4CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^5 für einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und $[Z]$ für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Bei den Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können. Hinsichtlich der Verfahren zu ihrer Herstellung sei auf die US-Patentschriften US 1,985,424, US 2,016,962 und US 2,703,798 sowie die Internationale Patentanmeldung WO 92/06984 verwiesen. Eine Übersicht zu diesem Thema von H. Kelkenberg findet sich in Tens. Surf. Deterg. 25, 8 (1988).

Vorzugsweise leiten sich die Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide von reduzierenden Zuckern mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere von der Glucose ab. Die bevorzugten Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide stellen daher Fettsäure-N-alkylglucamide dar, wie sie durch die Formel (IV) wiedergegeben werden:



Vorzugsweise werden als Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide Glucamide der Formel (IV) eingesetzt, in der R^5 für eine Alkylgruppe steht und R^4CO für den Acylrest der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure oder Erucasäure bzw. derer technischer Mischungen steht. Besonders bevorzugt sind Fettsäure-N-alkylglucamide der Formel (IV), die durch reduktive Aminierung von Glucose mit Methyamin und anschließende Acylierung mit Laurinsäure oder $C_{12/14}$ -Kokosfettsäure bzw. einem entsprechenden Derivat erhalten werden. Weiterhin können sich die Polyhydroxyalkylamide auch von Maltose und Palatinose ableiten.

Alkylethersulfate

Neben den nichtionischen Glucosiden bzw. Glucamiden kommen als Emulgatorkomponente (c) auch anionische Tenside vom Typ der Alkylethersulfate in Frage. Alkylethersulfate ("Ethersulfate") stellen bekannte anionische Tenside dar, die großtechnisch durch SO_3^- - oder Chlorsulfonsäure (CSA)-Sulfatierung von Oxoalkohol- bzw. Fettalkoholpolyglycoethern und nachfolgende Neutralisation hergestellt werden. Im Sinne der Erfindung kommen Ethersulfate in Betracht, die der Formel (V) folgen,



in der R^6 für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, x für Zahlen von 1 bis 10 und X für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall, Ammonium, Alkylammonium, Alkanolammonium oder Glucammonium steht. Typische Beispiele sind die Sulfate von Anlagerungsprodukten von durchschnittlich 1 bis 10 und insbesondere 2 bis 5 Mol Ethylenoxid an Capronalkohol, Caprylalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Isotridecylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol und Brassidylalkohol sowie deren technische Mischungen, in Form ihrer Natrium- und/oder Magnesiumsalze. Die Ether-

sulfate können dabei sowohl eine konventionelle als auch eine eingeeengte Homologenverteilung aufweisen. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von Ethersulfaten auf Basis von Addukten von durchschnittlich 2 bis 3 Mol Ethylenoxid an technische C_{12/14}- bzw. C_{12/18}-Kokosfettalkoholfractionen in Form ihrer Natrium- und/oder Magnesiumsalze.

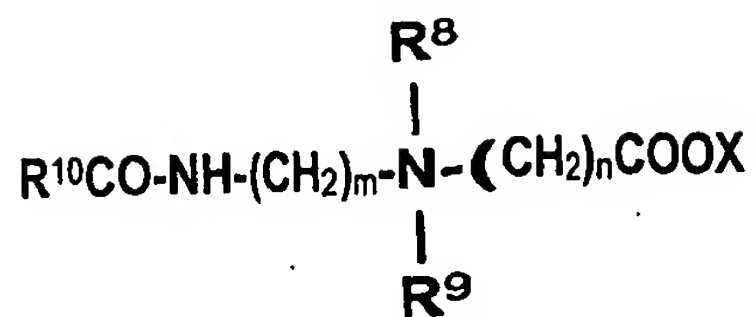
Betaine

Zur Stabilisierung der erfindungsgemäßen siliconhaltigen, perglänzenden Zubereitungen kommen als Emulgatoren, die die Komponente (c) bilden, schließlich Betaine in Betracht. Betaine stellen bekannte Tenside dar, die überwiegend durch Carboxyalkylierung, vorzugsweise Carboxymethylierung von aminischen Verbindungen hergestellt werden. Vorzugsweise werden die Ausgangsstoffe mit Halogencarbonsäuren oder deren Salzen, insbesondere mit Natriumchloracetat kondensiert, wobei pro Mol Betain ein Mol Salz gebildet wird. Ferner ist auch die Anlagerung von ungesättigten Carbonsäuren wie beispielsweise Acrylsäure möglich. Zur Nomenklatur und insbesondere zur Unterscheidung zwischen Betainen und "echten" Amphotensiden sei auf den Beitrag von U.Ploog in *Seifen-Öle-Fette-Wachse*, **198**, 373 (1982) verwiesen. Weitere Übersichten zu diesem Thema finden sich beispielsweise von A.O'Lennick et al. in *HAPPI*, Nov. 70 (1986), S.Holzman et al. in *Tens.Surf.Det.* **23**, 309 (1986), R.Bibo et al. in *Soap Cosm.Chem.Spec.* Apr. 46 (1990) und P.Ellis et al. in *Euro Cosm.* **1**, 14 (1994). Beispiele für geeignete Betaine stellen die Carboxyalkylierungsprodukte von sekundären und insbesondere tertiären Aminen dar, die der Formel (VI) folgen,



in der R⁷ für Alkyl- und/oder Alkenylreste mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R⁸ für Wasserstoff oder Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, R⁹ für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, n für Zahlen von 1 bis 6 und X für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall oder Ammonium steht. Typische Beispiele sind die Carboxymethylierungsprodukte von Hexylmethylamin, Hexyldimethylamin, Octyldimethylamin, Decyldimethylamin, Dodecylmethylamin, Dodecyldimethylamin, Dodecylethylmethylamin, C_{12/14}-Kokosal-kyldimethylamin, Myristyldimethylamin, Cetyldimethylamin, Stearyldimethylamin, Stearylethylmethylamin, Oleyldimethylamin, C_{16/18}-Talgalkyldimethylamin sowie deren technische Gemische.

Weiterhin kommen auch Carboxyalkylierungsprodukte von Amidoaminen in Betracht, die der Formel (VII) folgen,



(VII)

in der R^{10}CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0 oder 1 bis 3 Doppelbindungen, m für Zahlen von 1 bis 3 steht und R^8 , R^9 , n und X die oben angegebenen Bedeutungen haben. Typische Beispiele sind Umsetzungsprodukte von Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, namentlich Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmittinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinsäure, Linolinsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Gemische, mit N,N-Dimethylaminoethylamin, N,N-Dimethylaminopropylamin, N,N-Diethylaminoethylamin und N,N-Diethylaminopropylamin, die mit Natriumchloracetat kondensiert werden. Bevorzugt ist der Einsatz eines Kondensationsproduktes von $\text{C}_{8/18}$ -Kokosfettsäure-N,N-dimethylaminopropylamid mit Natriumchloracetat.

Weiterhin kommen als geeignete Ausgangsstoffe für die im Sinne der Erfindung einzusetzenden Betaine auch Imidazoline in Betracht. Auch bei diesen Substanzen handelt es sich um bekannte Stoffe, die beispielsweise durch cyclisierende Kondensation von 1 oder 2 Mol Fettsäure mit mehrwertigen Aminen wie beispielsweise Aminoethylethanolamin (AEEA) oder Diethylentriamin erhalten werden können. Die entsprechenden Carboxyalkylierungsprodukte stellen Gemische unterschiedlicher offenkettiger Betaine dar. Typische Beispiele sind Kondensationsprodukte der oben genannten Fettsäuren mit AEEA, vorzugsweise Imidazoline auf Basis von Laurinsäure oder wiederum $\text{C}_{12/14}$ -Kokosfettsäure, die anschließend mit Natriumchloracetat betainisiert werden.

Kosmetische Zubereitungen

Der Anteil der Komponenten (a), (b) und (c) an den erfindungsgemäßen Zubereitungen kann - bezogen auf den Feststoffgehalt - (1 bis 15) : (1 bis 20) : (65 bis 98) Gewichtsteilen unter der Voraussetzung betragen, daß sich die Mengenangaben zu 100 Gew.-% ergänzen. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung, setzen sich die kosmetischen Zubereitungen wie folgt zusammen:

- (a) 0,1 bis 5, vorzugsweise 0,5 bis 2 Gew.-% Dialkylether der Formel (I),
- (b) 0,1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-% Siliconverbindungen und
- (c) 1 bis 50, vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-% Emulgatoren,

mit der Maßgabe, daß sich die Mengenangaben mit Wasser und weiteren üblichen Hilfs- und Zusatzstoffen zu 100 Gew.-% ergänzen.

Gewerbliche Anwendbarkeit

Die erfindungsgemäßen perglänzenden, siliconhaltigen Zubereitungen zeichnen sich durch hohe Lagerstabilität und brillanten Perlglanz aus. Nachdem die Kombination aus ausgewählten Perlglanzmitteln und ausgewählten Emulgatoren für die Stabilität der Zubereitungen kritisch ist, betrifft ein weiterer Gegenstand der Erfindung die Verwendung von Mischungen, enthaltend

- (a) Dialkylether der Formel (I),
- (b) Siliconverbindungen und
- (c) Emulgatoren, ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet wird von Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosiden, Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamiden, Alkylethersulfaten und/oder Betainen

zur Herstellung von perglänzenden Siliconshampoos.

Kosmetische Zubereitungen

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen, wie beispielsweise Haarshampoos, Haarlotionen, Schaumbäder, Cremes, Lotionen oder Salben, können ferner als weitere Hilfs- und Zusatzstoffe weitere milde Tenside, Ölkörper, Co-Emulgatoren, Überfettungsmittel, Stabilisatoren, Wachse, Konsistenzgeber, Verdickungsmittel, biogene Wirkstoffe, Antischuppenmittel, Filmbildner, Konservierungsmittel, Hydrotrope, Solubilisatoren, UV-Lichtschutzfilter, Insektenrepellentien, Selbstbräuner, Farb- und Duftstoffe enthalten.

Typische Beispiele für geeignete milde, d.h. besonders hautverträgliche Tenside sind Monoglyceridsulfate, Mono- und/oder Dialkylsulfosuccinate, Fettsäureisethionate, Fettsäuresarcosinate, Fettsäuretauride, Fettsäureglutamate, Ethercarbonsäuren, und/oder Proteinfettsäurekondensate, letztere vorzugsweise auf Basis von Weizenproteinen.

Als Ölkörper kommen beispielsweise Guerbetalkohole auf Basis von Fettalkoholen mit 6 bis 18, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen, Ester von linearen C₆-C₂₂-Fettsäuren mit linearen C₆-C₂₂-Fettalkoholen, Ester von verzweigten C₆-C₁₃-Carbonsäuren mit linearen C₆-C₂₂-Fettalkoholen, Ester von linearen C₆-C₂₂-Fettsäuren mit verzweigten Alkoholen, insbesondere 2-Ethylhexanol, Ester von linearen und/oder verzweigten Fettsäuren mit mehrwertigen Alkoholen (wie z.B. Propylenglycol, Dimerdiol oder Trimertriol) und/oder Guerbetalkoholen, Triglyceride auf Basis C₆-C₁₀-Fettsäuren, Ester von C₆-C₂₂-Fettalkoholen und/oder Guerbetalkoholen mit aromatischen Carbonsäuren, insbesondere Benzoesäure, pflanzliche Öle, verzweigte primäre Alkohole, substituierte Cyclohexane, lineare C₆-C₂₂-

Fettalkoholcarbonate, Ester der Benzoesäure mit C₆-C₂₂-Kohlenstoffatomen, Glycerbetcarbonate und/oder aliphatische bzw. naphthenische Kohlenwasserstoffe in Betracht.

Als **Co-Emulgatoren** kommen beispielsweise nichtionogene Tenside aus mindestens einer der folgenden Gruppen in Frage:

- (1) Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe;
- (2) C_{12/18}-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin;
- (3) Glycerinmono- und -diester und Sorbitanmono- und -diester von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und deren Ethylenoxid-anlagerungsprodukte;
- (4) Anlagerungsprodukte von 15 bis 60 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;
- (5) Polyol- und insbesondere Polyglycerinester wie z.B. Polyglycerinpolyricinoleat oder Polyglycerinpoly-12-hydroxystearat. Ebenfalls geeignet sind Gemische von Verbindungen aus mehreren dieser Substanzklassen;
- (6) Anlagerungsprodukte von 2 bis 15 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;
- (7) Partialester auf Basis linearer, verzweigter, ungesättigter bzw. gesättigter C_{6/22}-Fettsäuren, Ricinolsäure sowie 12-Hydroxystearinsäure und Glycerin, Polyglycerin, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Zuckeralkohole (z.B. Sorbit), Alkylglucoside (z.B. Methylglucosid, Butylglucosid, Laurylglucosid) sowie Polyglucoside (z.B. Cellulose);
- (8) Trialkylphosphate sowie Mono-, Di- und/oder Tri-PEG-alkylphosphate;
- (9) Wollwachsalkohole;
- (10) Polysiloxan-Polyalkyl-Polyether-Copolymere bzw. entsprechende Derivate;
- (11) Mischester aus Pentaerythrit, Fettsäuren, Citronensäure und Fettalkohol gemäß DE-PS 1165574 und/oder Mischester von Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, Methylglucose und Polyolen, vorzugsweise Glycerin sowie
- (12) Polyalkylenglycole.

Die Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und/oder von Propylenoxid an Fettalkohole, Fettsäuren, Alkylphenole, Glycerinmono- und -diester sowie Sorbitanmono- und -diester von Fettsäuren oder an Ricinusöl stellen bekannte, im Handel erhältliche Produkte dar. Es handelt sich dabei um Homologengemische, deren mittlerer Alkoxyierungsgrad dem Verhältnis der Stoffmengen von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und Substrat, mit denen die Anlagerungsreaktion durchgeführt wird, entspricht. C_{12/18}-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von Ethylenoxid an Glycerin sind aus DE-PS 20 24 051 als Rückfettungsmittel für kosmetische Zubereitungen bekannt. Neben den nichtionischen kommen auch kationische Emulgatoren in Betracht, wobei solche vom Typ der

Esterquats, vorzugsweise methyl-quaternierte Difettsäuretriethanolaminester-Salze, besonders bevorzugt sind.

Als **Überfettungsmittel** können Substanzen wie beispielsweise Lanolin und Lecithin sowie polyethoxylierte oder acylierte Lanolin- und Lecithinderivate, Polyolfettsäureester, Monoglyceride und Fettsäurealkanolamide verwendet werden, wobei die letzteren gleichzeitig als Schaumstabilisatoren dienen. Als **Konsistenzgeber** kommen in erster Linie Fettalkohole mit 12 bis 22 und vorzugsweise 16 bis 18 Kohlenstoffatomen und daneben Partialglyceride in Betracht. Bevorzugt ist eine Kombination dieser Stoffe mit Alkyloligoglucosiden und/oder Fettsäure-N-methylglucamiden gleicher Kettenlänge und/oder Polyglycerinpoly-12-hydroxystearaten. Geeignete **Verdickungsmittel** sind beispielsweise Polysaccharide, insbesondere Xanthan-Gum, Guar-Guar, Agar-Agar, Alginate und Tylosen, Carboxymethylcellulose und Hydroxyethylcellulose, ferner höhermolekulare Polyethylenglycolmono- und -diester von Fettsäuren, Polyacrylate, (z.B. Carbopole® von Goodrich oder Synthalene® von Sigma), Polyacrylamide, Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon, Tenside wie beispielsweise ethoxylierte Fettsäureglyceride, Ester von Fettsäuren mit Polyolen wie beispielsweise Pentaerythrit oder Trimethylolpropan, Fettalkoholethoxylate mit eingengter Homologenverteilung oder Alkyloligoglucoside sowie Elektrolyte wie Kochsalz und Ammoniumchlorid.

Typische Beispiele für **Fette** sind Glyceride, als **Wachse** kommen u.a. Bienenwachs, Camaubawachs, Candelillawachs, Montanwachs, Paraffinwachs oder Mikrowachse gegebenenfalls in Kombination mit hydrophilen Wachsen, z.B. Cetylstearylalkohol oder Partialglyceriden in Frage. Als weitere **Perlglanzwachse** können insbesondere Mono- und Difettsäureester von Polyalkylenglycolen, Partialglyceride oder Ester von Fettalkoholen mit mehrwertigen Carbonsäuren bzw. Hydroxycarbonsäuren verwendet werden. Als **Stabilisatoren** können Metallsalze von Fettsäuren wie z.B. Magnesium-, Aluminium- und/oder Zink-stearat eingesetzt werden. Unter **biogenen Wirkstoffen** sind beispielsweise Tocopherol, Tocopherol-acetat, Tocopherolpalmitat, Ascorbinsäure, Retinol, Bisabolol, Allantoin, Phytantriol, Panthenol, AHA-Säuren, Pflanzenextrakte und Vitaminkomplexe zu verstehen. Als **Antischuppenmittel** können Climbazol, Octopirox und Zinkpyrethion eingesetzt werden. Gebräuchliche **Filmbildner** sind beispielsweise Chitosan, mikrokristallines Chitosan, quaterniertes Chitosan, Polyvinylpyrrolidon, Vinyl-pyrrolidon-Vinylacetat-Copolymerisate, Polymere der Acrylsäurereihe, quaternäre Cellulose-Derivate, Kollagen, Hyaluronsäure bzw. deren Salze und ähnliche Verbindungen.

Unter **UV-Lichtschutzfiltern** sind organische Substanzen zu verstehen, die in der Lage sind, ultraviolette Strahlen zu absorbieren und die aufgenommene Energie in Form längerwelliger Strahlung, z.B. Wärme wieder abzugeben. Typische Beispiele sind 4-Aminobenzoessäure sowie ihre Ester und Derivate (z.B. 2-Ethylhexyl-p-dimethylaminobenzoat oder p-Dimethylaminobenzoessäureoctylester), Methoxyzimtsäure und ihre Derivate (z.B. 4-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexylester), Benzophenone (z.B. Oxyben-

zon, 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon), Dibenzoylmethane, Salicylatester, 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure, 1-(4-tert. Butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)-propan-1,3-dion, 3-(4'-Methyl)benzylidenboran-2-on, Methylbenzylidencampher und dergleichen. Weiterhin kommen für diesen Zweck auch feindisperse Metallooxide bzw. Salze in Frage, wie beispielsweise Titandioxid, Zinkoxid, Eisenoxid, Aluminiumoxid, Ceroxid, Zirkoniumoxid, Silicate (Talk) und Bariumsulfat. Die Partikel sollten dabei einen mittleren Durchmesser von weniger als 100 nm, vorzugsweise zwischen 5 und 50 nm und insbesondere zwischen 15 und 30 nm aufweisen. Sie können eine sphärische Form aufweisen, es können jedoch auch solche Partikel zum Einsatz kommen, die eine ellipsoide oder in sonstiger Weise von der sphärischen Gestalt abweichende Form besitzen. Neben den beiden vorgenannten Gruppen primärer Lichtschutzstoffe können auch sekundäre Lichtschutzmittel vom Typ der Antioxidantien eingesetzt werden, die die photochemische Reaktionskette unterbrechen, welche ausgelöst wird, wenn UV-Strahlung in die Haut eindringt. Typische Beispiele hierfür sind Superoxid-Dismutase, Tocopherole (Vitamin E) und Ascorbinsäure (Vitamin C).

Zur Verbesserung des Fließverhaltens können ferner Hydrotrope wie beispielsweise Ethanol, Isopropylalkohol, oder Polyole eingesetzt werden. Polyole, die hier in Betracht kommen, besitzen vorzugsweise 2 bis 15 Kohlenstoffatome und mindestens zwei Hydroxylgruppen. Typische Beispiele sind

- Glycerin;
- Alkylenglycole wie beispielsweise Ethylenglycol, Diethylenglycol, Propylenglycol, Butylenglycol, Hexylenglycol sowie Polyethylenglycole mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 100 bis 1.000 Dalton;
- technische Oligoglyceringemische mit einem Eigenkondensationsgrad von 1,5 bis 10 wie etwa technische Diglyceringemische mit einem Diglyceringehalt von 40 bis 50 Gew.-%;
- Metholverbindungen, wie insbesondere Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Trimethylolbutan, Pentaerythrit und Dipentaerythrit;
- Niedrigalkylglucoside, insbesondere solche, mit 1 bis 8 Kohlenstoffen im Alkylrest wie beispielsweise Methyl- und Butylglucosid;
- Zuckeralkohole mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen wie beispielsweise Sorbit oder Mannit,
- Zucker mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen wie beispielsweise Glucose oder Saccharose;
- Aminosucker wie beispielsweise Glucamin.

Als Konservierungsmittel eignen sich beispielsweise Phenoxyethanol, Formaldehydlösung, Parabene, Pentandiol oder Sorbinsäure. Als Insekten-Repellentien kommen N,N-Diethyl-m-toluamid, 1,2-Pentandiol oder Insect repellent 3535 in Frage, als Selbstbräuner eignet sich Dihydroxyacetone. Als Farbstoffe können die für kosmetische Zwecke geeigneten und zugelassenen Substanzen verwendet werden, wie sie beispielsweise in der Publikation "Kosmetische Färbemittel" der Farbstoffkommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Verlag Chemie, Weinheim, 1984, S.81-106 zu-

sammengestellt sind. Diese Farbstoffe werden üblicherweise in Konzentrationen von 0,001 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Mischung, eingesetzt.

Der Gesamtanteil der Hilfs- und Zusatzstoffe kann 1 bis 50, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-% - bezogen auf die Mittel - betragen. Die Herstellung der Mittel kann durch übliche Kalt- oder Heißprozesse erfolgen; vorzugsweise arbeitet man nach der Phaseninversionstemperatur-Methode.

Beispiele

Die Testformulierungen wurden 14 Tage bei 20°C gelagert und anschließend bezüglich Lagerstabilität und Perlglanz subjektiv beurteilt. Es bedeuten für die Lagerstabilität : (+++) unverändert, (++) kaum merkliche Eintrübung, (+) deutliche Eintrübung und (-) Aufrahmung der Siliconkomponente. Es bedeuten für den Perlglanz : (+++) brillant, (++) mäßig brillant und (+) eher stumpf. Die avivierende Wirkung wurde über die Naßkämmbarkeit von Haarsträhnen bestimmt. Hierzu wurde die Kämmarbeit in mV für eine unbehandelte und eine gleichartige mit der Testlösung behandelte Haarsträhne gemessen. Angegeben ist die Differenz zwischen diesen beiden Wert als Mittelwert aus drei Bestimmungen. Je größer die ausgewiesene Differenz ist, um so deutlicher wird die Kämmarbeit vermindert und damit die Kämmbarkeit verbessert. Die hautkosmetische Verträglichkeit wurde über den Reizsummenscore gegenüber einer Standardrezeptur bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Die Rezepturen 1 bis 4 sind erfindungsgemäß, die Formulierungen V1 und V2 dienen zum Vergleich.

Tabelle 1

Zusammensetzung und Eigenschaften von perlglänzenden Siliconshampoos

INCI Bezeichnung	1	2	3	4	V1	V2
Distearylether	1,0	1,0	1,0	1,0	-	1,0
Ethylenglycol Distearate	-	-	-	-	1,0	-
Dimethylpolysiloxane	4,0	-	4,0	4,0	4,0	4,0
Amodimethicone	-	4,0	-	-	-	-
Lauryl Glucoside	15,0	-	-	5,0	-	-
Sodium Laureth Sulfate	-	12,0	12,0	10,0	12,0	-
Cocoamidopropyl Betaine	-	-	5,0	2,0	-	-
Laureth-2	-	-	-	-	-	30,0
Wasser	ad 100					
Lagerstabilität	++	++	++	+++	+	-
Perlglanz	+++	+++	+++	+++	++	+
Naßkämmbarkeit [mV]	34	30	36	42	22	18
Hautkosmetische Verträglichkeit [%-rel]	118	110	110	115	105	100

Patentansprüche

1. Kosmetische Zubereitungen, enthaltend

- (a) Dialkylether der Formel (I),



(I)

in der R^1 und R^2 unabhängig voneinander für lineare oder verzweigte Alkyl- und/oder Alkenylreste mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen stehen,

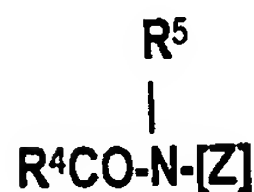
- (b) Siliconverbindungen und
 (c) Emulgatoren ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet wird von Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosiden, Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamiden, Alkylethersulfaten und/oder Betainen.
2. Zubereitungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Komponente (a) Distearylether enthalten.
3. Zubereitungen nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Komponente (b) Siliconverbindungen enthalten, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von Dimethylpolysiloxanen, Methylphenylpolysiloxanen, cyclischen Silicone sowie amino-, fettsäure-, alkohol-, polyether-, epoxy-, fluor- und/oder alkylmodifizierten Siliconen.
4. Zubereitungen nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Komponente (c) Alkyl- und Alkenyloligoglykoside der Formel (II) enthalten,



(II)

in der R^3 für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht.

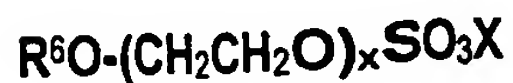
5. Zubereitungen nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Komponente (c) Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide der Formel (III) enthalten.



(III)

in der R^4CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^5 für einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und $[Z]$ für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht.

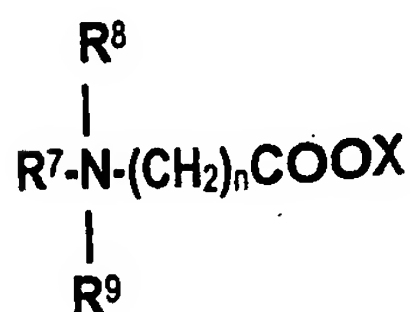
6. Zubereitungen nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Komponente (c) Alkylethersulfate der Formel (V) enthalten,



(V)

in der R^6 für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, x für Zahlen von 1 bis 10 und X für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall, Ammonium, Alkylammonium, Alkanolammonium oder Glucammonium steht.

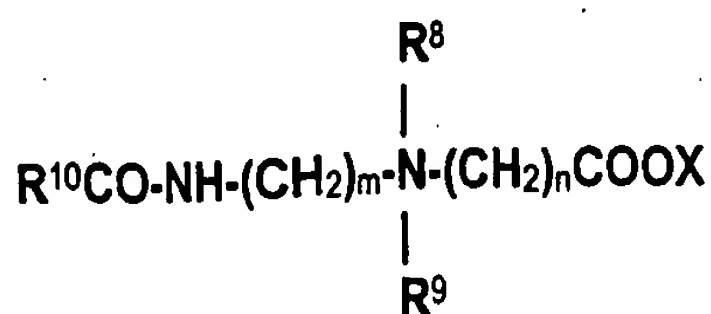
7. Zubereitungen nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Komponente (c) Betaine der Formel (VI) enthalten,



(VI)

in der R^7 für Alkyl- und/oder Alkenylreste mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^8 für Wasserstoff oder Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, R^9 für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, n für Zahlen von 1 bis 6 und X für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall oder Ammonium steht.

8. Zubereitungen nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Komponente (c) Betaine der Formel (VII) enthalten,



(VII)

in der $R^{10}CO$ für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0 oder 1 bis 3 Doppelbindungen, m für Zahlen von 1 bis 3 steht und R^8 , R^9 , n und X die oben angegebenen Bedeutungen haben.

9. Zubereitungen nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie

- (a) 0,1 bis 5, vorzugsweise 0,5 bis 2 Gew.-% Dialkylether der Formel (I),
- (b) 0,1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-% Siliconverbindungen und
- (c) 1 bis 50, vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-% Emulgatoren,

mit der Maßgabe enthalten, daß sich die Mengenangaben mit Wasser und weiteren üblichen Hilfs- und Zusatzstoffen zu 100 Gew.-% ergänzen.

10. Verwendung von Mischungen nach Anspruch 1 zur Herstellung von perlglänzenden Silicon-shampoos.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 97/06085

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 A61K7/06 A61K7/48 A61K7/50

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 94 16677 A (HENKEL KGAA) 4 August 1994 see page 8, paragraph 2 see page 10, last paragraph see page 11, paragraph 3 see claims	1,3,9
Y	EP 0 535 367 A (KAO CORP) 7 April 1993 see page 6, line 54 - line 58 see examples see claims	1,3,9
A	EP 0 264 844 A (HENKEL KGAA) 27 April 1988 see abstract see page 3, line 1 - line 9 see page 5; examples see claims	1

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 April 1998

Date of mailing of the international search report

23. 04. 1998

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Pelli Wablat, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 97/06085

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 134 451 A (COLGATE PALMOLIVE CO) 8 December 1972 see claim 8 ---	1
A	DE 42 43 272 A (HENKEL KGAA) 23 June 1994 see page 3, line 9 - line 14 see claim 4 ---	1
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 7418 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D21, AN 74-33197V XP002060739 & JP 48 033 037 A (POLA CHEM IND CO) , 7 May 1973 see abstract ---	1
E	WO 98 03155 A (L'OREAL) 29 January 1998 see the whole document -----	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 97/06085

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9416677 A	04-08-94	DE 4301820 A DE 4305726 A DE 9317968 U DE 59402667 D WO 9416668 A EP 0680314 A EP 0680313 A ES 2102822 T JP 8510442 T JP 8505636 T US 5656200 A	28-07-94 01-09-94 17-02-94 12-06-97 04-08-94 08-11-95 08-11-95 01-08-97 05-11-96 18-06-96 12-08-97
EP 0535367 A	07-04-93	JP 5058848 A	09-03-93
EP 0264844 A	27-04-88	DE 3636256 A CA 1298788 A DE 3781362 A ES 2051720 T JP 63122612 A US 4919923 A	28-04-88 14-04-92 01-10-92 01-07-94 26-05-88 24-04-90
FR 2134451 A	08-12-72	BE 782129 A CA 1000203 A DE 2217525 A GB 1359765 A ZA 7202245 A	31-07-72 23-11-76 02-11-72 10-07-74 28-11-73
DE 4243272 A	23-06-94	WO 9414877 A	07-07-94
WO 9803155 A	29-01-98	FR 2751532 A	30-01-98

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/06085

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 A61K7/06 A61K7/48 A61K7/50

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)
IPK 6 A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 94 16677 A (HENKEL KGAA) 4. August 1994 siehe Seite 8, Absatz 2 siehe Seite 10, letzter Absatz siehe Seite 11, Absatz 3 siehe Ansprüche	1,3,9
Y	EP 0 535 367 A (KAO CORP) 7. April 1993 siehe Seite 6, Zeile 54 - Zeile 58 siehe Beispiele siehe Ansprüche	1,3,9
A	EP 0 264 844 A (HENKEL KGAA) 27. April 1988 siehe Zusammenfassung siehe Seite 3, Zeile 1 - Zeile 9 siehe Seite 5; Beispiele siehe Ansprüche	1

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

1. April 1998

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

23. 04. 1998

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Pelli Wablat, B

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/06085

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	FR 2 134 451 A (COLGATE PALMOLIVE CO) 8.Dezember 1972 siehe Anspruch 8 ---	1
A	DE 42 43 272 A (HENKEL KGAA) 23.Juni 1994 siehe Seite 3, Zeile 9 - Zeile 14 siehe Anspruch 4 ---	1
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 7418 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D21, AN 74-33197V XP002060739 & JP 48 033 037 A (POLA CHEM IND CO) , 7.Mai 1973 siehe Zusammenfassung ---	1
E	WO 98 03155 A (L'OREAL) 29.Januar 1998 siehe das ganze Dokument -----	1-10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat. des Aktenzeichen

PCT/EP 97/06085

Im Recherchiert angeführtes Patent	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 94167 A	04-08-94	DE 4301820 A	28-07-94
		DE 4305726 A	01-09-94
		DE 9317968 U	17-02-94
		DE 59402667 D	12-06-97
		WO 9416668 A	04-08-94
		EP 0680314 A	08-11-95
		EP 0680313 A	08-11-95
		ES 2102822 T	01-08-97
		JP 8510442 T	05-11-96
		JP 8505636 T	18-06-96
		US 5656200 A	12-08-97
EP 0535367 A	07-04-93	JP 5058848 A	09-03-93
IP 0264844 A	27-04-88	DE 3636256 A	28-04-88
		CA 1298788 A	14-04-92
		DE 3781362 A	01-10-92
		ES 2051720 T	01-07-94
		JP 63122612 A	26-05-88
		US 4919923 A	24-04-90
FR 2134451 A	08-12-72	BE 782129 A	31-07-72
		CA 1000203 A	23-11-76
		DE 2217525 A	02-11-72
		GB 1359765 A	10-07-74
		ZA 7202245 A	28-11-73
DE 4243272 A	23-06-94	WO 9414877 A	07-07-94
WO 9803155 A	29-01-98	FR 2751532 A	30-01-98